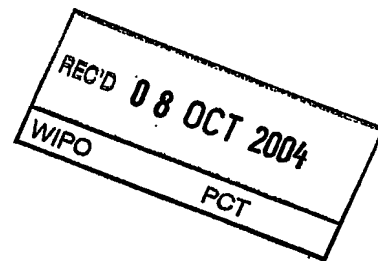


PCT/EP 04/9338

**ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT**

A-1200 Wien, Dresdner Straße 87

Kanzleigebühr € 11,00
Gebührenfrei
gem. § 14, TP 1. Abs. 3
Geb. Ges. 1957 idgF.

Aktenzeichen **A 1347/2003**

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

die Firma SURFACE SPECIALTIES AUSTRIA GMBH
in A-8402 Werndorf, Bundesstraße 175
(Steiermark),

am **27. August 2003** eine Patentanmeldung betreffend**"Strahlenhärthbares ungesättigtes Polyesterurethanharz",**

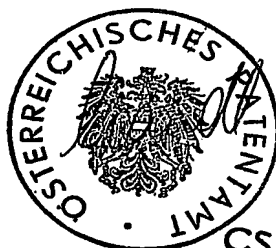
überreicht hat und dass die beigeheftete Beschreibung mit der
ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten
Beschreibung übereinstimmt.

Österreichisches Patentamt

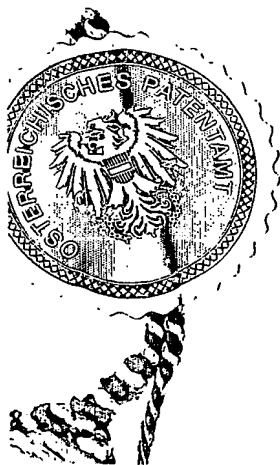
Wien, am 14. Juni 2004

Der Präsident:

i. A.



CSANDL



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

000000

41347/2003

AT PATENTSCHRIFT

(51) IPC:

Urtext

(11) Nr.

(Bei der Anmeldung sind nur die eingerahmten Felder auszufüllen - bitte fett umrandete Felder unbedingt ausfüllen!)

(73)	Patentinhaber: Surface Specialties Austria GmbH Werndorf (AT)
(54)	Titel der Anmeldung: Strahlenhärtbares ungesättigtes Polyesterurethanharz
(61)	Zusatz zu Patent Nr.
(66)	Umwandlung von
(62)	gesonderte Anmeldung aus (Teilung):
(30)	Priorität(en):
(72)	Erfinder:

(22) (21) Anmeldetag, Aktenzeichen:

2003 08 27,

(60) Abhängigkeit:

(42) Beginn der Patentdauer:

Längste mögliche Dauer:

(45) Ausgabetag:

(56) Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht gezogen wurden:

Strahlenthärtbares ungesättigtes Polyesterurethanharz

5 Die Erfindung betrifft ein strahlenthärtbares ungesättigtes Polyesterurethanharz. Sie betrifft weiter ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung als Bindemittel für Beschichtungen insbesondere auf Metallen.

10 Strahlenthärtbare Harze auf Basis von Polyester-Acrylaten sind beispielsweise bekannt aus der EP-B 0 384 729. Gegenüber diesen Harzen besteht die Aufgabe, die Viskosität bei einem Festkörper-Massenanteil von über 50 % so einzustellen, daß ein Auftrag auf Substrate durch Spritzen oder Walzen bei Raumtemperatur (23 °C) mit hoher Beschichtungsgeschwindigkeit ermöglicht wird. Die Viskosität eines derartigen Beschichtungsmittels läßt sich zwar durch Zusatz von Reaktivverdünnern vermindern; diese werden bei der Strahlenthärtung in die Beschichtung eingebaut, führen jedoch zur

15 Versprödung und Verschlechterung der Haftung auf dem Substrat.

Bei den Untersuchungen, die zu der vorliegenden Erfindung geführt haben, wurde festgestellt, daß durch den Einbau von ungesättigten Fettsäuren in ungesättigte Polyesterharze deren Viskosität vermindert und gleichzeitig die Haftung auf Untergründen, insbesondere auf Metallen, deutlich

20 verbessert wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind strahlenthärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze **ABC** enthaltend Bausteine abgeleitet von einem ungesättigten Polyesterharz **A**, von multifunktionellen Isocyanaten **B** und Hydroxylgruppen enthaltenden olefinisch ungesättigten

25 Monomeren **C**. Zur Formulierung von Beschichtungsmitteln werden die ungesättigten Polyesterurethanharze mit Reaktivverdünnern **D** gemischt, die mindestens eine mit dem ungesättigten Polyesterurethanharz copolymerisierbare Doppelbindung pro Molekül enthalten, und die bevorzugt eine Hydroxylzahl von 0 mg/g bis 10 mg/g, besonders bevorzugt 0 mg/g bis 5 mg/g aufweisen.

30 Die Polyesterharze **A** enthalten Bausteine abgeleitet von zweiwertigen aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen **A1** mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls Polyoxyalkylenpolyolen **A1'** mit Alkylengruppen mit 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und zahlenmittleren Polymerisationsgraden von 2 bis 40, bevorzugt von 3 bis 35, wobei diese bevorzugt

35 im Mittel zwei Hydroxylgruppen je Molekül aufweisen, von drei- oder mehrwertigen aliphatischen Alkoholen **A2** mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, mindestens zweiwertigen aliphatischen oder aromatischen Säuren **A3** mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, und mindestens einfach ungesättigten Fettsäuren **A4** mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt betragen die Massenanteile in der Kondensationsmischung zur Herstellung des Polyesters **A** für die Komponenten **A1** bis **A4** 2 % bis 20

%, 5 % bis 40 %, 5 % bis 50 %, und 15 % bis 60 %, wobei die Summe der Massenanteile in jedem Fall 100 % ergibt. Bevorzugt sind die Massenanteile für die Komponenten **A1** bis **A4** 5 bis 15 %, 10 % bis 30 %, 10 % bis 40 % und 20 % bis 50 %.

5 Bevorzugt werden für die Komponente **A1** Glykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,5-Dihydroxy-3-oxapentan, 1,8-Dihydroxy-3,6-dioxaoctan, Neopentylglykol, 1,4-Dihydroxycyclohexan und 1,4-Cyclohexandimethanol sowie bi- und polycyclische aliphatische Alkohole wie der sogenannten "TCD-Alkohol" (Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol).

10 Bevorzugte Polyoxyalkylenpolyole **A1'** sind Oligo- und Poly-äthylenglykol und Oligo- und Poly-propylenglykol sowie das sogenannten Poly-THF (Oligo- und Poly-1,4-butylen glykol). Die zahlenmittlere molare Masse M_n dieser Polyoxyalkylenpolyole **A1'** beträgt bevorzugt 62 g/mol bis 3000 g/mol, besonders bevorzugt 300 g/mol bis 2000 g/mol.

15 Bevorzugt werden für die Komponente **A2** Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Ditrime thyloläthan, Ditrime thylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit und Mannit.

20 Bevorzugt werden für die Komponente **A3** als zweibasige Säuren Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalin-2,3- und 2,6-dicarbonsäure und Cyclohexandicarbonsäure, unter den dreibasigen Säuren werden Trimellithsäure, Trimesinsäure und Sulfoisophthalsäure bevorzugt; ebenso können in geringen Anteilen von bis zu 0,1 mol/mol an der Stoffmenge der Säuren gemäß **A3** auch vier- oder mehrbasige Säuren wie Benzol- und Benzophenon-tetracarbonsäure eingesetzt werden.

25 Selbstverständlich kann man bei der Polykondensation zumindest teilweise auch Anhydride oder andere reaktive Derivate der Säuren **A3** wie beispielsweise deren Methylester einsetzen; ebenso kann man zumindest teilweise Ester der Alkohole **A1** und/oder **A2** mit flüchtigen Säuren wie Essigsäure einsetzen.

30 Bevorzugt werden für die Komponente **A4** Palmitoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Erucasäure, Sorbinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachidonsäure und Clupanodonsäure. Ebenso geeignet sind die aus natürlichen Ölen gewonnene Mischungen solcher mindestens einfach ungesättigter Fettsäuren wie Leinölfettsäure, Tallölfettsäure, Sonnenblumenölfettsäure, Ricinusölfettsäure und Erdnußölfettsäure.

35 Die mehrfunktionellen Isocyanate **B** haben mindestens zwei Isocyanatgruppen und sind bevorzugt ausgewählt aus aliphatischen linearen, verzweigten und cyclischen Diisocyanaten mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest sowie aromatischen Diisocyanaten mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen

im Arylrest, sowie aus Allophanaten, Isocyanuraten, Biureten und Uretdionen der genannten Isocyanate. Bevorzugt werden 1,4-Tetramethyldiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, Bis(4-isocyanatophenyl)methan und Tetramethylxylylendiisocyanat sowie die oben genannten Derivate dieser Isocyanate.

5

Die Hydroxylgruppen enthaltenden olefinisch ungesättigten Monomeren **C** sind ausgewählt aus Allylalkohol, Methallylalkohol, und den Monoestern **C2** von zwei- oder mehrwertigen Alkoholen wie unter **A1** und **A2** genannt mit olefinisch ungesättigten Monocarbonsäuren **C21** wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylessigsäure, Crotonsäure und Isocrotonsäure. Bevorzugt werden Hydroxyäthyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-1-methyläthyl(meth)acrylat und 2-Hydroxy-2-methyläthyl(meth)acrylat.

10

Die Reaktivverdünner **D** enthalten mindestens eine mit dem ungesättigten Polyesterurethanharz copolymerisierbare Doppelbindung. Sie weisen bevorzugt eine Hydroxylzahl von 0 mg/g bis 10 mg/g, besonders bevorzugt 0 mg/g bis 5 mg/g auf. Bevorzugt werden lineare Acetale von zweiwertigen Alkoholen gemäß **A1**, die mit zwei Molekülen der unter **C21** genannten Säuren verestert sind, sowie cyclische Acetale von mehrwertigen Alkoholen gemäß **A2**, die mit mindestens einem Molekül einer der unter **C21** genannten Säuren verestert sind. Besonders bevorzugt werden Trimethylolpropanformal(meth)acrylat und Pentyerythritformaldi(meth)acrylat.

15

20

Die Herstellung der ungesättigten Polyesterurethanharze **ABC** erfolgt durch Polykondensation der Komponenten **A1** bis **A4** zu dem Polyester **A**, der anschließend, bevorzugt in Gegenwart eines Katalysators und eines Polymerisationsinhibitors, mit dem Reaktionsprodukt **BC** aus einem multifunktionellen Isocyanat **B** und einer Hydroxylgruppen enthaltenden ungesättigten Verbindung **C** umgesetzt wird, wobei die reaktiven Isocyanatgruppen in **BC** vollständig verbraucht werden. Das Reaktionsprodukt **BC** weist im Mittel mindestens eine Isocyanatgruppe und mindestens eine olefinische Doppelbindung auf.

25

Die Polykondensation wird bei Temperaturen von 120 °C bis 200 °C durchgeführt, dabei beträgt die Reaktionszeit zwei bis zwanzig Stunden. Zur Erleichterung der Entfernung des Kondensationsprodukts (Wasser, oder im Fall der reaktiven Derivate auch niedere Alkohole oder flüchtige Säuren) kann eine Kreislaufmittel zugesetzt werden, das mit dem entstehenden Wasser ein Azeotrop bildet und nach Kondensation und Phasentrennung wieder zurückgeführt wird. Nach beendeter Reaktion wird das Kreislaufmittel, bevorzugt durch Destillation unter vermindertem Druck, abgetrennt.

30

35

Der Polyester **A** wird dann mit dem separat hergestellten Addukt aus dem Isocyanat **B** und der Hydroxylgruppen enthaltenden ungesättigten Verbindung **C** umgesetzt, wobei metallorganische Verbindungen wie Dibutylzinndilaurat, organische Titanverbindungen oder Salze oder Chelate von Wismut als Katalysator zugesetzt werden können. Nach beendeter Urethanbildung (vollständiger

Verbrauch der Isocyanatgruppen aus **BC**) wird bevorzugt der Reaktivverdünner **D** zugesetzt. Dabei wird ein Festkörper-Massenanteil von ca. 50 % bis ca. 70 % eingestellt, bezogen auf die Masse der flüssigen Mischung von **ABC** und **D**. Der Zusatz des Reaktivverdünners kann insbesondere bei der Reaktionstemperatur für die Polykondensation erfolgen, da die Mischung auf diese Weise niederviskos und gut rührbar bleibt.

Die Mischung von dem ungesättigten Polyesterurethanharz und dem Reaktivverdünner kann in dünner Schicht von 20 µm bis 80 µm (Trockenschichtdicke) auf beliebige Substrate, bevorzugt auf Metalle, insbesondere unedle Metalle, aufgebracht werden. Zur Beschleunigung der Härtung durch energiereiches Licht oder Bestrahlung wird üblicherweise ein Photoinitiator zugesetzt.

Das beschichtete Substrat wird anschließend bestrahlt, durch UV-Licht oder durch Elektronenstrahlen, und dadurch gehärtet. Die ausgehärteten Beschichtungen zeigen eine ausgezeichnete Haftung auf dem Untergrund, insbesondere auf Metallen. Die so beschichteten Bleche lassen sich an derselben Stelle mehrfach um 90° biegen ohne Ablösung der Beschichtung. Daher sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel insbesondere zum Beschichten von Metallbändern (coil-coating) geeignet, die später durch Pressen, Tiefziehen oder Stanzen verformt werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele

Beispiel 1 Herstellung eines Polyesters

62,1 g Glykol, 134,2 g Trimethylolpropan, 146,1 g Adipinsäure und 280 g Erdnußölfettsäure wurden gemischt und unter Zusatz von 0,2 g Zinnoctoat und 30 g Methylisobutylketon auf 180 °C erhitzt. Das Destillat wurde kondensiert und nach Phasentrennung wurde das Lösungsmittel zurückgeführt. Nach ca. 10 Stunden war eine Säurezahl von unter 5 mg/g erreicht. Das Lösungsmittel wurde durch Destillation unter vermindertem Druck abgezogen, es verblieben ca. 569 g eines Polyesters.

Beispiel 2 Herstellung eines olefinisch ungesättigten Monoisocyanats

174 g Toluylendiisocyanat wurden mit 116 g Hydroxyäthylacrylat bei 25 °C unter Kühlung vermischt. Die Mischung wurde vorsichtig auf 65 °C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten, bis die Isocyanatkonzentration konstant war.

Beispiel 3 Herstellung eines Beschichtungsmittels

100 g des Polyesters aus Beispiel 1 wurden mit 0,2 g Hydrochinonmonomethyläther und 0,2 g Dibutylzinndilaurat auf 50 °C geheizt. Zu dieser Mischung wurden portionsweise 70 g des

ungesättigten Isocyanats aus Beispiel 2 gegeben. Die Temperatur wurde durch Kühlung auf unter 80 °C gehalten. Nach beendeter Zugabe wurde bei 80 °C weiter gerührt, bis kein Isocyanat mehr nachzuweisen war (vier Stunden). Anschließend wurden 113,4 g Trimethylolpropanformalacrylat zugegeben, und die erhaltene Mischung wurde auf Raumtemperatur (23 °C) abgekühlt. Die Mischung wies einen Festkörper-Massenanteil von ca. 60 % und eine Viskosität bei 23 °C und 25 s⁻¹ von 2980 mPa·s auf.

Beispiel 4 Prüfung der Beschichtung

Das Beschichtungsmittel des Beispiels 4 und zum Vergleich ein handelsübliches Polyesterurethan-Acrylatharz mit Trimethylolpropanformalacrylat als Reaktivverdünner (Festkörper-Massenanteil 55 %) wurden mit 5 g eines Photoinitiators (@Darocure 1173, Benzophenon-Typ) auf 100 g des reaktivverdünnerhaltigen Bindemittels formuliert. Dabei ergab sich für das Beschichtungsmittel mit der Mischung aus Beispiel 4 eine Viskosität bei 23 °C und 25 s⁻¹ von 3000 mPa·s und für das Vergleichsbeispiel eine Viskosität bei 23 °C und 25 s⁻¹ von 7660 mPa·s.

Die Pendelhärte des Films (gemessen auf einer Glasplatte bei 50 µm Schichtdicke des Trockenfilms) betrug 24 h nach der Trocknung bei dem Beschichtungsmittel des Beispiels 4 83 s, bei dem Vergleich 33 s.

Mit diesen Klarlacken wurden ein Rostschutz-Bonderblech (Stahlblech aus ST 1405, unbehandelt, einseitig geschliffen, Beispiel 4.1 und 4.1V) und ein Stahlblech 26S/60/OC (aus ST 1405, spritzphosphatiert, Beispiel 4.2 und 4.2 V) beschichtet und bei 60 °C während 10 min getrocknet. Die Trockenfilmstärke war jeweils 50 µm. Auf weitere Stahlbleche 26S/60/OC wurde ein Film mit einer Trockenfilmstärke von 8 µm aufgetragen (Beispiel 4.3 und 4.3V).

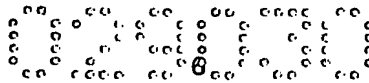
Dabei wurde die folgenden Ergebnisse erhalten:

Tabelle 1 mechanische Prüfung der beschichteten Bleche

Beispiel	4.1	4.1V	4.2	4.2V	4.3	4.3V
Erichsen-Tiefung in mm	9	9	9	9,5	9,5	9
Erichsen-Schlag in in-lb in J	80; 80 9,04;9,04	80; 80 9,04;9,04	80; 80 9,04;9,04	80; 80 9,04;9,04	80; 80 9,04;9,04	80; 80 9,04;9,04
Gitterschnitt	0; 0	0; 0	0; 0	0; 0	0; 0	0; 0
T-Bend	0 T	2T; 3T	0 T	2T; 3T	0 T	2T; 3T

(1 in-lb = 25,4 mm \approx 0,45359 kg \approx 9,81 m/s² = 113,0249 \approx 10⁻³ J = 0,1130249 J)

Die Erichsen-Tiefung wurde gemäß der Norm DIN EN ISO 1520, der Gitterschnitt gemäß der Norm DIN EN ISO 2409 gemessen und ausgewertet. Die angegebene Tiefung ist die Verformung durch



eine auftreffende Kugel (In mm), bei der der Lack noch nicht von der verformten Stelle abplatzt. Eine "0" im Gitterschnitt bedeutet, daß keines der durch gitterförmiges Einritzen des gehärteten Lacks entstandenen Quadrate nach Abdecken der Schnitte mit einem Klebeband und Abreißen desselben Einrißstellen zeigt.

5

Der Erichsen-Schlag-Test wird gemäß der ASTM-Norm D 2794 durchgeführt. Hier wird die Energie angegeben, die eine fallende Kugel hat, wobei sich die Lackschicht an der Ausbeulung (vom Kugelauftrittspunkt abgewandte Seite) noch nicht löst.

10

Der T-Bend wurde gemäß der Norm ASTM D 4145 bestimmt. Dabei bedeuten

T0 keine Risse bei einer Biegung des Substrats um 180° und kein Haftungsverlust bei Abdecken der Biegestelle mit einem Klebeband und Abreißen desselben,

entsprechend bedeuten T1 usw. keine derartige Schädigungsmerkmale bei zweifacher, dreifacher etc. Biegung im Sinne einer flachen Wicklung jeweils um 180°. Dabei ist der Biegeradius der ersten Biegung selbstverständlich der geringste.

15

Patentansprüche

1. Strahlenhärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze **ABC** enthaltend Bausteine abgeleitet von einem ungesättigten Polyester **A**, von mehrfunktionellen Isocyanaten **B** und Hydroxylgruppen enthaltenden olefinisch ungesättigten Monomeren **C**.

2. Strahlenhärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyester **A** abgeleitet sind von zweiwertigen aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen **A1** mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls von drei- oder mehrwertigen aliphatischen Alkoholen **A2** mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, mindestens zweiwertigen aliphatischen oder aromatischen Säuren **A3** mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, und mindestens einfach ungesättigten Fettsäuren **A4** mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen.

3. Strahlenhärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyester **A** zusätzlich Bausteine aufweisen von Polyoxyalkylenpolyolen **A1'** mit Alkylengruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und zahlenmittleren Polymerisationsgraden von 2 bis 40.

4. Strahlenhärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Massenanteile in der Kondensationsmischung zur Herstellung des Polyesters **A** für die Komponenten **A1** bis **A4** 2 % bis 20 %, 5 % bis 40 %, 5 % bis 50 %, und 15 % bis 60 % betragen, wobei die Summe der Massenanteile in jedem Fall 100 % ergibt.

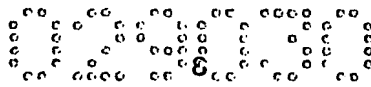
5. Strahlenhärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyester **A** eine Hydroxylzahl von 0 bis 150 mg/g und eine Säurezahl von 5 bis 200 mg/g aufweisen.

6. Beschichtungsmittel enthaltend Reaktivverdünner **D** sowie strahlenhärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze **ABC** gemäß Anspruch 1.

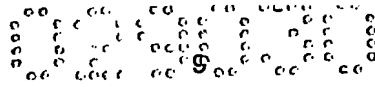
7. Beschichtungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktivverdünner **D** mindestens eine mit dem ungesättigten Polyesterurethanharz copolymerisierbare Doppelbindung pro Molekül enthalten.

8. Beschichtungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktivverdünner **D** eine Hydroxylzahl von 0 mg/g bis 10 mg/g aufweisen.

9. Beschichtungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Festkörper-Massenanteil 50 % bis 70 % beträgt.



10. Verfahren zum Beschichten von Substraten, umfassend Auftragen eines Beschichtungsmittels nach Anspruch 6 und Härten der Beschichtung durch Bestrahlen mit energiereicher Strahlung.



Zusammenfassung

Strahlenhärtbares ungesättigtes Polyesterurethanharz

5

Beschichtungsmittel enthaltend Reaktivverdünner **D** sowie strahlenhärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze **ABC** mit Bausteinen abgeleitet von einem Polyester **A**, von multifunktionellen Isocyanaten **B** und Hydroxylgruppen enthaltenden olefinisch ungesättigten Monomeren **C**, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung zur Beschichtung von Substraten

PCT/EP2004/009338

